G ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMME EIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 15. April 2004 (15.04.2004)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2004/031074 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7: B01J 23/52

C01B 7/04,

- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010657
- (22) Internationales Anmeldedatum:

25. September 2003 (25.09.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

- (30) Angaben zur Priorität: 102 44 996.1 26. September 2002 (26.09.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KUHRS, Christian [DE/DE]; Alte Eppelheimer Str. 16, 69115 Heidelberg (DE). WALSDORFF, Christian [DE/DE]; Lutherstr. 1, 67059 Ludwigshafen (DE). FIENE, Martin (DE/DE]; Ahornweg 10, 67150 Niederkirchen (DE). STRÖFER, Eckhard (DE/DE]; Karl-Kintz-Weg 9, 68163 Mannheim (DE). HARTH, Klaus (DE/DE); Starenweg 6, 67317 Altleiningen (DE).

- Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- (54) Title: CATALYST FOR THE CATALYTIC OXIDATION OF HYDROGEN CHLORIDE
- (54) Bezeichnung: KATALYSATOR FÜR DIE KATALYTISCHE CHLORWASSERSTOFF-OXIDATION
- (57) Abstract: The invention relates to a catalyst for the catalytic oxidation of hydrogen chloride, containing on a support: a) between 0.001 and 30 wt. % gold; b) between 0 and 3 wt. % one or more alkaline-earth metals; c) between 0 and 3 wt % one or more alkaline metals; d) between 0 and 10 wt. % one or more rare-earth metals; e) between 0 and 10 wt % one or more additional metals, selected from the group consisting of ruthenium, palladium, platinum, osmium, iridium, silver, copper and rhenium, whereby each quantity relates to the total weight of the catalyst.
- (57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Katalysator für die katalytische Chlorwasserstoff-Oxidation enthaltend auf einem Träger a) 0,001 bis 30 Gew.-% Gold, b) 0 bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer Erdakalimetalle, c) 0 bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer Alkalimetalle, d) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Seltenerden-Metalle, e) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer Metalle, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruthenium, Palladium, Platin, Osmium, Iridium, Silber, Kupfer und Rhenium, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.



Katalysator für die katalytische Chlorwasserstoff-Oxidation

5

Die Erfindung betrifft einen Katalysator für die katalytische Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff zu Chlor sowie ein Verfahren zur katalytischen Oxidation von Chlorwasserstoff.

10

15

In dem von Deacon 1868 entwickelten Verfahren der katalytischen Chlorwasserstoff-Oxidation wird Chlorwasserstoff mit Sauerstoff in einer exothermen Gleichgewichtsreaktion zu Chlor oxidiert. Durch Überführung von Chlorwasserstoff in Chlor kann die Chlorherstellung der von Natronlaugeherstellung Chloralkalielektrolyse entkoppelt werden. Eine solche Entkoppelung ist attraktiv, da weltweit der Chlorbedarf stärker als die Nachfrage nach Natronlauge wächst. Zudem fällt Chlorwasserstoff in großen Mengen beispielsweise bei Phosgenierungsreaktionen, etwa bei der Isocyanatherstellung, als Koppelprodukt an.

20 In EP-A 0 743 277 ist ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch katalytische

25

Chlorwasserstoff-Oxidation offenbart, bei dem ein Ruthenium enthaltender Trägerkatalysator eingesetzt wird. Ruthenium wird dabei in Form von Rutheniumchlorid. Rutheniumoxichloriden, Chlorruthenat-Komplexen, Rutheniumhydroxid, Ruthenium-Amin-Komplexen oder in Form weiterer Ruthenium-Komplexe auf den Träger aufgebracht. Der Katalysator kann als weitere Metalle Palladium, Kupfer, Chrom, Vanadium, Mangan, Alkali-, Erdalkali- und Seltenerdmetalle enthalten.

Gemäß GB 1,046,313 wird in einem Verfahren der katalytischen Chlorwasserstoff-

Oxidation als Katalysator Ruthenium(III)chlorid auf Siliciumdioxid eingesetzt.

30

Nachteilig an den Ruthenium enthaltenden Katalysatoren ist die hohe Flüchtigkeit der Rutheniumverbindungen. Ferner ist es wünschenswert, die exotherme Chlorwasserstoff-Oxidation wegen der dann günstigeren Gleichgewichtslage bei tieferen Temperaturen durchzuführen. Dazu werden Katalysatoren mit hoher Tieftemperaturaktivität benötigt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur katalytischen Chlorwasserstoff-Oxidation bereitzustellen.

Gelöst wird die Aufgabe durch einen Katalysator für die katalytische Chlorwasserstoff-Oxidation, enthaltend auf einem Träger

- a) 0,001 bis 30 Gew.-% Gold,
- b) 0 bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer Erdalkalimetalle,
- c) 0 bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer Alkalimetalle,
- d) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Seltenerdmetalle,
- 10 e) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer Metalle, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruthenium, Palladium, Platin, Osmium, Iridium, Silber, Kupfer und Rhenium,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

- Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Gold enthaltenden Trägerkatalysatoren insbesondere bei Temperaturen von ≤ 250 °C bei der Chlorwasserstoff-Oxidation eine deutlich höhere Aktivität als die Ruthenium enthaltenden Katalysatoren des Standes der Technik aufweisen.
- Die erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten Gold auf einem Träger. Geeignete Träger sind Siliciumdioxid, Graphit, Titandioxid, bevorzugt mit Rutil- oder Anatas-Struktur, Zirkondioxid, Aluminiumoxid oder deren Gemische, bevorzugt sind Titandioxid, Zirkondioxid, Aluminiumoxid oder deren Gemische.
- Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können durch Aufbringen von Gold in Form der wässrigen Lösung einer löslichen Goldverbindung, anschließendes Trocknen oder Trocknen und Calcinieren erhalten werden. Bevorzugt wird Gold als wässrige Lösung von AuCl₃ oder HAuCl₄ auf den Träger aufgebracht.
- Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Katalysatoren 0,001 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% Gold.

5

10

15

20

30

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können zusätzlich Verbindungen anderer Edelmetalle, ausgewählt aus Ruthenium, Palladium, Platin, Osmium, Iridium, Silber, Kupfer oder Rhenium enthalten. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können ferner mit weiteren Metallen dotiert sein. Zur Dotierung eignen sich als Promotoren Alkalimetalle wie Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium, bevorzugt Lithium, Natrium und Kalium, besonders bevorzugt Kalium, Erdalkalimetalle wie Magnesium, Calcium, Strontium und Barium, bevorzugt Magnesium und Calcium, besonders bevorzugt Magnesium, Seltenerdmetalle wie Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym, bevorzugt Scandium, Yttrium, Lanthan und Cer, besonders bevorzugt Lanthan und Cer, oder deren Gemische.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren werden durch Tränkung des Trägermaterials mit wässrigen Lösungen von Salzen der Metalle erhalten. Die von Gold verschiedenen Metalle werden üblicher Weise als wässrige Lösungen ihrer Chloride, Oxichloride oder Oxide auf den Träger aufgebracht. Die Formgebung des Katalysators kann nach oder bevorzugt vor der Tränkung des Trägermaterials erfolgen.

Als Katalysatorformkörper eignen sich beliebige Formen, bevorzugt sind Tabletten, Ringe, Zylinder, Sterne, Wagenräder oder Kugeln, besonders bevorzugt sind Ringe, Zylinder oder Sternstränge. Die spezifische Oberfläche der Trägersubstanz vor der Metallsalz-Ablagerung liegt vorzugsweise im Bereich von 20 bis 400 m²/g, besonders bevorzugt bei 75 bis 250 m²/g. Das Porenvolumen liegt üblicher Weise im Bereich von 0,15 bis 0,75 cm³/g.

Die Formkörper können anschließend bei Temperaturen von 100 bis 400°C, bevorzugt 100 bis 300°C beispielsweise unter einer Stickstoff-, Argon- oder Luftatmosphäre getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden. Bevorzugt werden die Formkörper zunächst bei 100 bis 150°C getrocknet und anschließend bei 200 bis 400°C calciniert. Gegebenenfalls wird der Katalysator anschließend reduziert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur katalytischen Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff zu Chlor an dem erfindungsgemäßen Katalysator.

Dazu werden ein Chlorwasserstoffstrom und ein Sauerstoff enthaltender Strom in eine Oxidationszone eingespeist und wird Chlorwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators teilweise zu Chlor oxidiert, wobei ein Produktgasstrom erhalten wird, der Chlor, nicht umgesetzten Sauerstoff, nicht umgesetzten Chlorwasserstoff und Wasserdampf enthält.

5

Übliche Reaktionstemperaturen liegen zwischen 150 und 500°C, übliche Reaktionsdrucke liegen zwischen 1 und 25 bar. Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, ist es zweckmäßig, bei möglichst niedrigen Temperaturen zu arbeiten, bei denen der Katalysator noch eine ausreichende Aktivität aufweist. Bevorzugt beträgt die Reaktionstemperatur ≤ 350 °C, besonders bevorzugt von 200 und bis 250 °C. Ferner ist es zweckmäßig, Sauerstoff in überstöchiometrischen Mengen einzusetzen. Üblich ist beispielsweise ein zwei- bis vierfacher Sauerstoff-Überschuss. Da keine Selektivitätsverluste zu befürchten sind, kann es wirtschaftlich vorteilhaft sein, bei relativ hohen Drücken und dementsprechend bei gegenüber Normaldruck längeren Verweilzeiten zu arbeiten.

15

10

Übliche Reaktionsapparate, in denen die erfindungsgemäße katalytische Chlorwasserstoff-Oxidation durchgeführt wird, sind Festbett- oder Wirbelbettreaktoren. Die Chlorwasserstoff-Oxidation kann ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

20

25

30

Die katalytische Chlorwasserstoff-Oxidation kann adiabat oder bevorzugt isotherm oder annähernd isotherm, diskontinuierlich, bevorzugt kontinuierlich als Fließ- oder Festbettverfahren, bevorzugt als Festbettverfahren, besonders bevorzugt in Rohrbündelreaktoren an Heterogenkatalysatoren bei Reaktortemperaturen von 150 bis 500°C, bevorzugt 150 bis 250 °C, besonders bevorzugt 200 bis 250 °C und einem Druck von 1 bis 25 bar, bevorzugt 1,2 bis 20 bar, besonders bevorzugt 1,5 bis 17 bar und insbesondere 2,0 bis 15 bar durchgeführt werden.

Bei der isothermen oder annähernd isothermen Fahrweise können auch mehrere, beispielsweise 2 bis 10, bevorzugt 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 5, insbesondere 2 bis 3 in Reihe geschaltete Reaktoren mit zusätzlicher Zwischenkühlung eingesetzt werden. Der Sauerstoff kann entweder vollständig zusammen mit dem Chlorwasserstoff vor dem ersten Reaktor oder über die verschiedenen Reaktoren verteilt zugegeben werden. Diese Reihenschaltung einzelner Reaktoren kann auch in einem Apparat zusammengeführt werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform besteht darin, dass man eine strukturierte Katalysatorschüttung einsetzt, bei der die Katalysatoraktivität in Strömungsrichtung ansteigt. Eine solche Strukturierung der Katalysatorschüttung kann durch unterschiedliche Tränkung der Katalysatorträger mit Aktivmasse oder durch unterschiedliche Verdünnung des Katalysators mit einem Inertmaterial erfolgen. Als Inertmaterial können beispielsweise Ringe, Zylinder oder Kugeln aus Titandioxid, Zirkondioxid oder deren Gemischen, Aluminiumoxid, Steatit, Keramik, Glas, Graphit oder Edelstahl eingesetzt werden. Beim bevorzugten Einsatz von Katalysatorformkörpern sollte das Inertmaterial bevorzugt ähnliche äußeren Abmessungen haben.

10

15

20

5

Der Umsatz an Chlorwasserstoff im einfachen Durchgang kann auf 15 bis 90 %, bevorzugt 40 bis 85 % begrenzt werden. Nicht umgesetzter Chlorwasserstoff kann nach der Abtrennung teilweise oder vollständig in die katalytische Chlorwasserstoff-Oxidation zurückgeführt werden. Das Volumenverhältnis von Chlorwasserstoff zu Sauerstoff am Reaktoreintritt liegt in der Regel zwischen 1:1 und 20:1, bevorzugt zwischen 1,5:1 und 8:1, besonders bevorzugt zwischen 1,5:1 und 5:1.

Aus dem bei der katalytischen Chlorwasserstoff-Oxidation erhaltenen Produktgasstrom kann nachfolgend in üblicher Weise das gebildete Chlor abgetrennt werden. Die Abtrennung umfasst üblicher Weise mehrere Stufen, nämlich die Abtrennung und gegebenenfalls Rückführung von nicht umgesetztem Chlorwasserstoff aus dem Produktgasstrom der katalytischen Chlorwasserstoff-Oxidation, die Trocknung des erhaltenen, im wesentlichen aus Chlor und Sauerstoff bestehenden Restgasstroms sowie die Abtrennung von Chlor aus dem getrockneten Strom.

Patentansprüche

5

- Katalysator f
 ür die katalytische Chlorwasserstoff-Oxidation enthaltend auf einem Tr
 äger
 - a) 0,001 bis 30 Gew.-% Gold,
 - b) 0 bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer Erdakalimetalle,
- 10 c) 0 bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer Alkalimetalle,
 - d) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Seltenerden-Metalle,
 - e) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer Metalle, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruthenium, Palladium, Platin, Osmium, Iridium, Silber, Kupfer und Rhenium,
- jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.
 - 2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger ausgewählt ist aus Siliciumdioxid, Graphit, Titandioxid, Zirkondioxid und Aluminiumoxid.
- 3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Gold als wässrige Lösung einer Goldverbindung auf den Träger aufgebracht wird.
 - 4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Gold als wässrige Lösung von AuCl₃ oder HAuCl₄ auf den Träger aufgebracht wird.

25

5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die von Gold verschiedenen Metalle als wässrige Lösungen ihrer Chloride, Oxichloride, und Oxide auf den Träger aufgebracht werden.

- 6. Verfahren zur katalytischen Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff zu Chlor an einem Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
- 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur ≤
 300 °C beträgt.

Int	Application No
PCIZE	03/10657

		PC 17 Er	03/10657
A. CLASSII IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER C01B7/04 B01J23/52		
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC	
	SEARCHED		
Minimum do IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classification CO1B BO1J	on symbols)	
	ion searched other than minimum documentation to the extent that s		
1	ata base consulted during the international search (name of data ba	se and, where practical, search terms	used)
EPO-In	ternal		
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the ret	evant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 263 806 A (ESSO RES. & ENG. 16 February 1972 (1972-02-16) page 1, line 11 - line 43 page 2, line 77 claims 1,3,6	COMP.)	1-6
X	US 5 935 897 A (TRUEBENBACH PETER 10 August 1999 (1999-08-10) column 12, line 29 - line 67 claims 1,2,4	R ET AL)	1-6
Х	EP 1 175 939 A (BP CHEM INT LTD ; MATTHEY PUBLIC LIABILI (GB)) 30 January 2002 (2002-01-30) paragraphs '0050!-'0060!; exampl		1-5
		-/	
		,	
X Furth	ner documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are I	isted in annex.
° Special cat	tegories of cited documents :	*T* later document published after the	international filing date
"A" docume conside	ent defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict cited to understand the principle	
'E' earlier d	focument but published on or after the international ate	invention "X" document of particular relevance;	the claimed invention
'L' docume	nt which may throw doubts on priority claim(s) or	cannot be considered novel or co involve an inventive step when the	e document is taken alone
citation	or other special reason (as specified)	 "Y" document of particular relevance; cannot be considered to involve 	an inventive step when the
other n		document is combined with one ments, such combination being of in the art.	or more other such docu- obvious to a person skilled
	nt published prior to the international filing date but an the priority date claimed	"&" document member of the same pa	itent family
Date of the a	actual completion of the International search	Date of mailing of the internation	al search report
10	6 December 2003	23/12/2003	
Name and m	nailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer	
	Curopean Patein Cince, P.B. 5818 Pateiniaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.		
	Fax: (+31-70) 340-3016	Holzwarth, A	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)



Int Page Application No PC 17 Et 03/10657

		PC17E1 03/10657
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO OO 59633 A (MEIMA GARMT R ;HARTWELL GEORGE E (US); KUPERMAN ALEX (US); BOWMAN) 12 October 2000 (2000-10-12) claims 1,2,19,23; examples 1-4	1-5
X	WO 00 53550 A (DU PONT) 14 September 2000 (2000-09-14) claims 1-3; examples 1-8,11,12,14,15,17-39	1-5
A	GB 1 046 313 A (SHELL INT RESEARCH) 19 October 1966 (1966-10-19) cited in the application	
A	EP 0 743 277 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 20 November 1996 (1996-11-20) cited in the application	

IN RNATIONAL SEARCH REPORT mation on patent family members

PCT/1- 03/10657

					7 03/1005/
Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
GB 1263806	A	16-02-1972	BE	732807 A	10-11-1969
db 1203000	,,	10 02 1372	CA	920775 A1	13-02-1973
			DE	1915393 A1	04-12-1969
			FR	2008436 A5	23-01-1970
			NL	6907272 A	17-11-1969
			SE	353299 B	29-01-1973
					29-01-19/3
US 5935897	Α	10-08-1999	DE	19533484 A1	13-03-1997
			DE	59610109 D1	13-03-2003
			EP	0764467 A1	26-03-1997
			JP	9117674 A	06-05-1997
EP 1175939	A	30-01-2002	US	6534438 B1	18-03-2003
			BR	0103041 A	30-04-2002
			CA	2353189 A1	26-01-2002
			CN	1334144 A	06-02-2002
			EP	1175939 A1	30-01-2002
			JP	2002045706 A	12-02-2002
			ŬS	2003139624 A1	24-07-2003
			US	2003144544 A1	31-07-2003
			US	2002032349 A1	14-03-2002
WO 0059633	Α	12-10-2000	ΑU	4219500 A	23-10-2000
			BR	0011158 A	19-02-2002
			CN	1349430 T	15-05-2002
			EΡ	1177040 A1	06-02-2002
			JP	2002540919 T	03-12-2002
			WO	0059633 A1	12-10-2000
WO 0053550	A	14-09-2000	WO	0053550 A1	14-09-2000
			AU	2903199 A	28-09-2000
			BR	9917285 A	26-12-2001
			CA	2362261 A1	14-09-2000
			CZ	20013106 A3	15-05-2002
			ΕP	1159240 A1	05-12-2001
			JP	2002539097 T	19-11-2002
			SK	12312001 A3	05-02-2002
GB 1046313	Α	19-10-1966	NL	6404460 A	25-10-196
25 1070015	~	15 10 1500	BE	662847 A	21-10-1969
			DE	1567788 A1	27-05-197
			FR	1432983 A	25-03-1966
EP 0743277	Α	20-11-1996	CA	2176541 A1	19-11-1996
			CN	1145328 A ,B	
			DE	69607884 D1	31-05-2000
			DE	69607884 T2	17-08-2000
			ΕP	0743277 A1	20-11-1996
			ES	2145976 T3	16-07-2000
			JP	3284879 B2	20-05-2002
			JP	9067103 A	11-03-1997
			NO	961970 A	19-11-1996
			SG	67942 A1	19-10-1999
			TW	415920 B	21-12-2000
			1 77	413350 D	21 12 2000

Inte	eles Aktenzeichen
PCIT	er 03/10657

A. KLASSIF	IZIERUNG DES ANM	IELDUNGSGEGENS?	TANDES
IPK 7	C01B7/04	B01J23/5	

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) $IPK \ 7 \ C01B \ B01J$

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

(ategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
(GB 1 263 806 A (ESSO RES. & ENG. COMP.) 16. Februar 1972 (1972-02-16) Seite 1, Zeile 11 - Zeile 43 Seite 2, Zeile 77 Ansprüche 1,3,6	1-6
(US 5 935 897 A (TRUEBENBACH PETER ET AL) 10. August 1999 (1999-08-10) Spalte 12, Zeile 29 - Zeile 67 Ansprüche 1,2,4	1-6
(EP 1 175 939 A (BP CHEM INT LTD ;JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIABILI (GB)) 30. Januar 2002 (2002-01-30) Absätze '0050!-'0060!; Beispiele	1–5
	30. Januar 2002 (2002-01-30) Absätze '0050!-'0060!; Beispiele 	

entnehmen	Siene Annang Patentramilie
Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: 'A' Veröffentlichung, die den altgemeinen Stand der Technik definlert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist 'E' ätteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweitelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	 *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung üt einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derseiben Patentfamille ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
16. Dezember 2003	23/12/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentaml, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bediensteter
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Holzwarth, A

		PCTTET 0:	3/10657
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	enden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Х	WO 00 59633 A (MEIMA GARMT R ;HARTWELL GEORGE E (US); KUPERMAN ALEX (US); BOWMAN) 12. Oktober 2000 (2000-10-12) Ansprüche 1,2,19,23; Beispiele 1-4		1-5
X	WO 00 53550 A (DU PONT) 14. September 2000 (2000-09-14) Ansprüche 1-3; Beispiele 1-8,11,12,14,15,17-39		1-5
A	GB 1 046 313 A (SHELL INT RESEARCH) 19. Oktober 1966 (1966-10-19) in der Anmeldung erwähnt		
A	EP 0 743 277 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 20. November 1996 (1996-11-20) in der Anmeldung erwähnt		
			·
1			
mblatt PCT/IS	SA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)		

INTERNATIONALE ECHERCHENBERICHT Angaben zu Veröffentlichung zur selben Patentlamitie gehören

Initial les Aktenzeichen
PC17E1 03/10657

	echerchenbericht rtes Patentdokumen	1	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB	1263806	A	16-02-1972	BE CA DE FR NL SE	732807 A 920775 A1 1915393 A1 2008436 A5 6907272 A 353299 B	10-11-1969 13-02-1973 04-12-1969 23-01-1970 17-11-1969 29-01-1973
US	5935897	Α	10-08-1999	DE DE EP JP	19533484 A1 59610109 D1 0764467 A1 9117674 A	13-03-1997 13-03-2003 26-03-1997 06-05-1997
EP	1175939	A	30-01-2002	US BR CA CN EP JP US US	6534438 B1 0103041 A 2353189 A1 1334144 A 1175939 A1 2002045706 A 2003139624 A1 2003144544 A1 2002032349 A1	18-03-2003 30-04-2002 26-01-2002 06-02-2002 30-01-2002 12-02-2002 24-07-2003 31-07-2003 14-03-2002
WO	0059633	A	12-10-2000	AU BR CN EP JP WO	4219500 A 0011158 A 1349430 T 1177040 A1 2002540919 T 0059633 A1	23-10-2000 19-02-2002 15-05-2002 06-02-2002 03-12-2002 12-10-2000
WO	0053550	A	14-09-2000	WO AU BR CA CZ EP JP SK	0053550 A1 2903199 A 9917285 A 2362261 A1 20013106 A3 1159240 A1 2002539097 T 12312001 A3	14-09-2000 28-09-2000 26-12-2001 14-09-2000 15-05-2002 05-12-2001 19-11-2002 05-02-2002
GB	1046313	A	19-10-1966	NL BE DE FR	6404460 A 662847 A 1567788 A1 1432983 A	25-10-1965 21-10-1965 27-05-1970 25-03-1966
EP	0743277	A	20-11-1996	CA CN DE DE EP JP NO SG TW US	2176541 A1 1145328 A ,B 69607884 D1 69607884 T2 0743277 A1 2145976 T3 3284879 B2 9067103 A 961970 A 67942 A1 415920 B 5871707 A	19-11-1996 19-03-1997 31-05-2000 17-08-2000 20-11-1996 16-07-2000 20-05-2002 11-03-1997 19-11-1996 19-10-1999 21-12-2000 16-02-1999